



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08134630 A**(43) Date of publication of application: **28.05.96**

(51) Int. Cl. **C23C 14/08**  
**B01J 21/06**  
**B01J 35/02**  
**B01J 37/02**  
**C23C 14/48**

(21) Application number: **06279087**(22) Date of filing: **14.11.94**(71) Applicant: **AGENCY OF IND  
SCIENCE & TECHNOL NISSIN  
ELECTRIC CO LTD**(72) Inventor: **KIUCHI MASATO  
KOJIMA HIROYUKI  
OGATA KIYOSHI  
IMAI OSAMU**

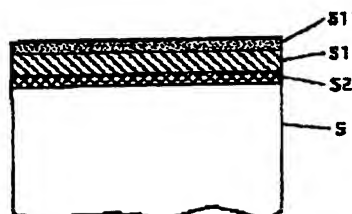
(54) **SUBSTRATE COATED WITH TITANIUM  
OXIDE-CONTAINING FILM FOR  
PHOTOCATALYST AND ITS PRODUCTION**

## (57) Abstract:

**PURPOSE:** To produce a substrate coated with a titanium oxide-contg. film for a photocatalyst having satisfactory adhesion to various substrates and less liable to the sticking of dirt.

**CONSTITUTION:** A titanium-contg. film S1 including a titanium oxide-contg. layer S11 as at least a surface part and having surface smoothness which suppresses the sticking of dirt is formed on a substrate S and a mixed layer S2 consisting of constituent atoms of the titanium-contg. film S1 and the substrate S is formed at the interface between them to produce the objective substrate.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-134630

(43) 公開日 平成8年(1996)5月28日

(51) IntCl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 14/08		E 8939-4K		
B 0 1 J 21/06		M		
35/02		J		
37/02	3 0 1	P		
C 2 3 C 14/48		D 8939-4K		

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-279087

(22) 出願日 平成6年(1994)11月14日

(71) 出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(74) 上記1名の復代理人 弁理士 谷川 昌夫 (外1名)

(71) 出願人 000003942

日新電機株式会社

京都府京都市右京区梅津高畠町47番地

(74) 上記1名の代理人 弁理士 谷川 昌夫

(72) 発明者 木内 正人

大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 工業技術院大阪工業技術研究所内

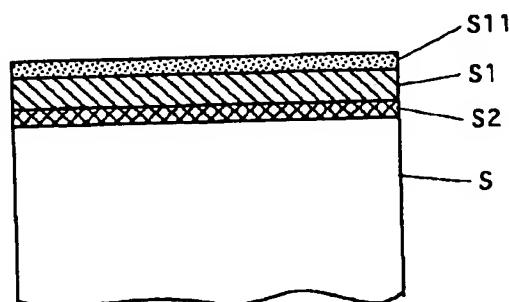
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光触媒用酸化チタン含有膜被覆基体及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 各種基体への密着性が良好で、汚れが付着し難い、光触媒用酸化チタン含有膜で被覆された基体及びその製造方法を提供する。

【構成】 酸化チタン含有膜で被覆された基体Sであって、基体S上に、少なくとも表面部分が酸化チタン含有層S11となっており、表面が汚れ付着抑制平滑性を有するチタン含有膜S1が形成され、チタン含有膜S1と基体Sとの界面に両者の構成原子からなる混合層S2が形成されている光触媒用酸化チタン含有膜被覆基体及びその製造方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化チタン含有膜で被覆された基体であって、基体上に、少なくとも表面部分に酸化チタンを含有し、表面が汚れ付着抑制平滑性を有するチタン含有膜が形成され、該チタン含有膜と該基体との界面に該両者の構成原子からなる混合層が形成されていることを特徴とする光触媒用酸化チタン含有膜被覆基体。

【請求項2】 基体上にチタン含有膜を0.1~100 nm/sの速度で形成させると同時、交互、又は該膜形成後に、水素元素含有イオン、炭素元素含有イオン、窒素元素含有イオン、酸素元素含有イオン、ヘリウムイオン、ネオンイオン、アルゴンイオン、クリプトンイオン、キセノンイオンよりなる群から選ばれた少なくとも一種のイオンを、10V~80kVの加速エネルギーで、照射量を $1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{17}$  ions/mm<sup>2</sup>・sとして該基体上に照射して得られるチタン含有膜の少なくとも表面部分を酸化させることを特徴とする光触媒用酸化チタン含有膜被覆基体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、光照射により殺菌及び脱臭の効果が現れる酸化チタンを含有する膜で被覆された基体及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】光を照射することにより、本来その物質が有していない様々な機能を発揮する所謂光触媒のひとつとして酸化チタンが知られている。酸化チタンは、波長が400nmより短い光を照射すると、殺菌及び脱臭の機能を発揮する。このような目的で用いられるバルク状の酸化チタンは、例えば粉末状の酸化チタンを焼結することで得られる。また、種々の基体上に酸化チタン含有膜を被覆させることにより光触媒としての酸化チタンの用途が広がるが、基体上に酸化チタン含有膜を形成する方法として、例えば次の手法が採用されている。即ち、粉末状の酸化チタンの懸濁液やチタンアルコキシド等を基体に塗布した後乾燥させるゾルゲル法、蒸着物質としてチタン含有物質を用いて該蒸着原子・分子の一部をイオン化してこれを加速し、該蒸着と該イオン照射とを併用するイオンプレーティング法、ターゲットとしてチタン含有物質を用い、これにイオン照射して該チタン原子をスパッタするスパッタリング法等の手法である。

【0003】何れの方法においても、基体上に形成されたチタン含有膜の表面は、大気中に放置することにより速やかに自然酸化されて酸化チタン含有膜となる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このような手法により基体上に形成される酸化チタン含有膜は、該基体との密着性が劣るため該基体から剥離し易く、殺菌や脱臭を含む環境浄化の目的で実用化することが困難である。また、前記酸化チタン含有膜はその表面

に汚れが付着し易いため、その機能低下が著しい。

【0005】そこで本発明は、基体への密着性が良好で、汚れが付着し難い、光触媒用酸化チタン含有膜で被覆された基体及びその製造方法を提供することを課題とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は前記課題を解決すべく研究を重ね、基体への密着性良好な膜を形成することができるイオン蒸着薄膜形成(IVD)法に着目した。すなわち基体上にチタン含有膜を形成させると同時、交互、又は該膜形成後に、水素元素含有イオン、炭素元素含有イオン、窒素元素含有イオン、酸素元素含有イオン、ヘリウムイオン、ネオンイオン、アルゴンイオン、クリプトンイオン、キセノンイオンよりなる群から選ばれた少なくとも一種のイオンを照射する。このようにして前記基体上に形成されたチタン含有膜表面を酸化させることにより酸化チタン含有膜が得られる。このとき始めに行うチタン含有膜形成の速度を0.1~100 nm/sとし、イオン照射におけるイオン加速エネルギーを10V~80kVとすると共に、単位時間・単位面積当たりのイオン照射量の合計を $1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{17}$  ions/mm<sup>2</sup>・sとすることにより、膜構成原子と照射イオンが衝突し、基体内に該膜構成原子が押し込まれ、基体内で反跳し、基体と膜との界面に該両者の構成原子からなる混合層が形成されるため、前記基体上に被覆された酸化チタン含有膜は前記基体に対する密着性が良好で、しかもその表面は汚れが付着し難い平滑なものとなる。

【0007】前記知見に基づき本発明の光触媒用酸化チタン含有膜被覆基体は、酸化チタン含有膜で被覆された基体であって、基体上に、少なくとも表面部分が酸化チタンを含有し、表面が汚れ付着抑制平滑性を有するチタン含有膜が形成され、該チタン含有膜と該基体との界面に該両者の構成原子からなる混合層が形成されていることを特徴とする。

【0008】また、前記知見に基づき本発明の光触媒用酸化チタン含有膜被覆基体の製造方法は、基体上にチタン含有膜を0.1~100 nm/sの速度で形成させると同時、交互、又は該膜形成後に、水素元素含有イオン、炭素元素含有イオン、窒素元素含有イオン、酸素元素含有イオン、ヘリウムイオン、ネオンイオン、アルゴンイオン、クリプトンイオン、キセノンイオンよりなる群から選ばれた少なくとも一種のイオンを、10V~80kVの加速エネルギーで、照射量を $1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{17}$  ions/mm<sup>2</sup>・sとして、該基体上に照射して得られるチタン含有膜の少なくとも表面部分を酸化させることを特徴とする。

【0009】なお、本発明において単位表示におけるsは秒である。本発明において形成されるチタン含有膜は、大気中に放置すると容易にその表面が酸化される

が、酸化を促進、安定化させるために、酸素を含む雰囲気中で加熱することが考えられる。また、該チタン含有膜に含まれる全てのチタンを酸化させることも可能であるが、機械的な衝撃に対する耐性向上のため、表面部分のみを酸化チタン含有層とする方が望ましい。

【0010】本発明方法において、始めに行われるチタン含有膜形成方法としては、電子ビーム、抵抗、レーザー、高周波等の手段でチタン含有物質を蒸着させる真空蒸着が考えられる。また、チタン含有物質をスパッタ蒸着することより基体上に膜形成してもよい。この場合、

スパッタさせる手法も特に限定されず、イオンビーム、マグネトロン、高周波等の手段によりスパッタできる。【0011】前記チタン含有物質としては、チタン単体の他、炭化チタン、窒化チタン等のチタン化合物を例示でき、これらのうち1又は2以上を用いることができるが、代表的にはチタン単体を用いられる。前記の始めに行われるチタン含有膜形成速度を0.1~100nm/sとするのは、0.1nm/sより小さいと、膜堆積速度が遅すぎて実用化し難いからであり、100nm/sより大きいと、特にイオン照射と膜堆積とを同時又は交互に行う場合に、膜堆積速度が速すぎてイオン照射による効果が十分に得られないからである。

【0012】本発明方法において用いられるイオンのうち、水素元素含有イオンとしては、水素原子イオン、水素分子イオン等を例示することができ、炭素元素含有イオンとしては、メタンイオン、エタンイオン等のアルカン類イオン、エチレンイオン等のアルケン類イオン、アセチレン等のアルキン類イオン等を例示することができ、窒素元素含有イオンとしては窒素原子イオン、窒素分子イオン、アンモニアイオン等を例示することができ、酸素元素含有イオンとしては酸素原子イオン、酸素分子イオン等を例示することができる。

【0013】本発明方法において用いられるイオンのうち、前記の炭素元素含有イオン、窒素元素含有イオン、酸素元素含有イオンは膜構成元素となることができる。炭素元素含有イオン又は（及び）窒素元素含有イオンが照射されるときには、基体上に形成される酸化チタン含有膜は、その一部に炭化チタン、窒化チタン等を含むものとなる。また、酸素元素含有イオンが照射されるときには、全体的に酸化チタンを含む膜となる。そして、少なくともその表面部分をさらに自然酸化或いは加熱酸化により酸化させる。

【0014】本発明方法において照射されるイオンの加速エネルギーは10V~80kVとするが、10Vより小さいとイオン照射による十分な効果が得られず、80kVより大きいとイオンの加速装置が大規模になりコスト高につくからである。また、単位面積・単位時間当たりのイオン照射量の合計は $1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{17} \text{ ions/mm}^2 \cdot \text{s}$ とするが、 $1 \times 10^{10} \text{ ions/mm}^2 \cdot \text{s}$ より小さいとイオン照射による十分な効果が得られ

ず、 $1 \times 10^{17} \text{ ions/mm}^2 \cdot \text{s}$ より大きいと照射イオンによる蒸着物質のスパッタ率が高すぎて膜が堆積しないからである。

【0015】なお、基体へのイオン入射角度は特に限定されない。イオン源の方式も特に限定はなく、例えばカウフマン型、バケット型等のものが考えられる。本発明方法において始めに行われるチタン含有膜の形成の速度は、膜厚モニタを用いて基体上へのチタン含有物質の蒸着量をモニタすることで制御することができ、膜厚モニタとしては例えば水晶振動子式膜厚計等を用いることが考えられる。また、基体上へのイオン照射量はイオン電流測定器を用いてモニタすることで制御することができるが、イオン電流測定器としては例えばファラデーカップ等を用いることが考えられる。

【0016】さらに、熱的なダメージを十分に避けなければならない基体については基体ホルダを水冷して基体を冷却させながら成膜を行うのが好ましい。前記基体の材質は特に限定されず、例えば各種セラミック、金属、又は高分子から成る材質等が考えられる。

【0017】

【作用】本発明の光触媒用酸化チタン含有膜被覆基体は、酸化チタンの光触媒作用で殺菌、脱臭機能を発揮することができる。酸化チタン含有膜は基体との界面に形成された混合層のために基体への密着性が良好で、十分実用に供することができる。また、酸化チタン含有膜の表面はその平滑性のため汚れが付着しにくく、光触媒として用いると殺菌、脱臭効果を長く維持できる。

【0018】本発明の光触媒用酸化チタン含有膜被覆基体の製造方法によると、基体上にチタン含有膜を形成させると同時、交互、又は該膜形成後に水素元素含有イオン、炭素元素含有イオン、窒素元素含有イオン、酸素元素含有イオン、ヘリウムイオン、ネオンイオン、アルゴンイオン、クリプトンイオン、キセノンイオンよりなる群から選ばれた少なくとも一種のイオンを照射することにより該基体上にチタン含有膜を形成させる。そしてこのとき始めに行われるチタン含有膜の形成速度、照射するイオンの加速エネルギー及びイオン照射量を前記のとおり制御する。

【0019】これにより、蒸着原子とイオンとが衝突して、基体内に蒸着原子が押し込まれ、基体内で反跳し、基体と膜の界面にて両者の構成元素よりなる混合層が形成されることにより膜の密着性が向上する。また、蒸着原子とイオンとの衝突により、堆積したチタン含有膜の表面の原子が励起される結果、該膜の表面は平滑となる。

【0020】基体上に形成されたチタン含有膜は少なくともその表面の一部が酸化されて酸化チタン含有膜となる。このようにして得られた酸化チタン含有膜も、その表面は汚れが付着し難い平滑性を有する。

【0021】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面を参照して説明する。図1は本発明の1実施例の基体の一部の拡大断面図であり、図2は該基体の製造に用いる成膜装置の概略構成を示したものである。図2の装置は真空容器1を有し、その中には被成膜基体Sを支持するホルダ2が設置され、基体Sと対向する下方にはチタン含有物質を蒸発させる蒸発源3及びイオン源4が設置されている。また基体S近傍には基体S上に形成されるチタン膜の膜厚を測定するための膜厚モニタ5、及び基体S上に照射されるイオンの個数を測定するためのイオン電流測定器6が配置されている。また、容器1には排気装置7が付設され、容器1内を所望の真空度にする事ができる。

【0022】この装置により本発明方法を実施するに当たっては、まず基体Sをホルダ2に支持させた後、真空容器1内を所定の真空度にする。その後、基体Sに蒸発源3を用いて、チタン含有物質3aを真空蒸着させる。なお、真空蒸着に代えて、チタン含有物質をスパッタ蒸着することで基体S上に膜形成してもよい。

【0023】このチタン含有物質の真空蒸着（或いはスパッタ蒸着）と同時、又は交互に、又は蒸着（或いはスパッタ蒸着）後に、イオン源4より本発明方法において採用する前述のイオン4aを当該蒸着面に照射する。このとき、チタン含有物質3aの蒸着における該チタン含有物質3aの基体S上への堆積速度、即ち成膜速度はここでは水晶振動子を用いた膜厚モニタ5によりモニタされる。またイオン4aの単位面積・単位時間当たりのイオン照射量の合計はここではファラデーカップ6によりモニタされる。

【0024】基体S上に形成されたチタン含有膜は、大気中でその表面部分が速やかに自然酸化され、酸化チタン含有膜となる。前記成膜においては、形成される酸化チタン含有膜の基体Sに対する密着性を良好なものとし、しかもその表面を汚れが付着し難い平滑なものとするために、次のような制御を行う。

【0025】即ち、前記始めに行われるチタン元素含有物質3aの基体Sへの蒸着速度を $0.1 \sim 100 \text{ nm/s}$ とし、イオン4aの加速エネルギーを $10 \text{ V} \sim 80 \text{ kV}$ とし、その基体Sに対する単位面積・単位時間当たりの照射量の合計を $1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{17} \text{ ions/mm}^2 \cdot \text{s}$ とする。前記範囲内で蒸着速度、イオン加速エネルギー及びイオン照射量の1又は2以上を連続的又は断続的に変化させてもよい。

【0026】以上に述べた成膜操作により、図1に示すように基体S上に、表面部分が酸化チタン含有層S11となったチタン含有膜S1が形成される。また膜形成に伴うチタン含有物質3aの原子とイオン4aとの衝突により基体S内にチタン含有物質蒸発物質3aの原子が押し込まれ、反跳し、基体Sと膜S1との界面に該両者の構成元素からなる混合層S2が形成され、これにより膜S1と基体Sとの密着性が向上する。また、チタン含有

物質3aとイオン4aとの衝突により、堆積したチタン含有膜S1表面の原子が励起され、これにより最終的に得られる酸化チタン含有層S11は表面が平滑なものとなる。

【0027】また、イオン4aに炭素元素含有イオン、窒素元素含有イオンが含まれるとき、又は（及び）チタン含有物質3aがチタン以外に膜を構成し得る元素を含むときには、形成される膜S1は酸化チタン（及びチタン）の他、その一部に例えば炭化チタンや窒化チタン等を含むものとなる。なお、ここではチタン含有膜を大気中で自然酸化させて、その表面部分を酸化チタン層としたが、その他、酸素を含む雰囲気下で加熱することでその表面部分を酸化してもよい。また、チタン含有膜の全てを酸化チタンとすることも考えられる。

【0028】次に図2に示す成膜装置による本発明方法の具体例について説明する。

#### 実験例

図2に示す装置を用いて、石英よりなる基体Sを基体ホルダ2に設置し、真空容器1内を $7 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ の真空度とした。その後、チタンペレット3aを電子ビーム蒸発源3を用いて蒸気化し、 $0.5 \text{ nm/s}$ の速度で基体S上に成膜した。それと同時にイオン源4に窒素ガスを真空容器1内が $1 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ になるまで導入し、イオン化させ、該イオン4aを $10 \text{ keV}$ の加速エネルギーで、基体Sに対して垂直に照射した。このとき、電流密度を $0.1 \text{ mA/cm}^2$ とし、即ちイオン照射量を $6 \times 10^{12} \text{ ions/mm}^2 \cdot \text{s}$ とした。このプロセスを40秒間継続することにより基体S上に厚さ $20 \text{ nm}$ のチタン含有膜を形成した。これを大気中に放置してその表面部分を酸化チタン含有層S11とした。なお、イオン源にはカスプ磁場を用いたバケット型イオン源を用いた。

【0029】次に酸化チタン含有層S11表面に $10^4$ 個/ $\text{cm}^2$ の密度で大腸菌を塗布し、これに蛍光灯の光を $0.02 \text{ mW/cm}^2$ の強度で8時間照射したところ、大腸菌密度は $10$ 個/ $\text{cm}^2$ 以下となった。また前記光を照射せずに8時間放置した場合、大腸菌密度のこのような減少は見られなかった。一方、前記実験例において採用した酸化チタン含有膜を形成していない石英基体に、同様に大腸菌を塗布し、同様に蛍光灯の光を照射したところ、大腸菌密度のこのような減少は見られなかった。

【0030】次に、実験例により得られたチタン含有膜（全体として見ると酸化チタン含有膜）S1被覆基体を容量 $500 \text{ cm}^3$ の容器に入れ、該容器内雰囲気を乾燥させた。この容器内に、臭気物質としてトリメチルアミンを雰囲気内濃度が $100 \text{ ppm}$ となるように混入させた。次いで、酸化チタン含有膜S1上に蛍光灯の光を $0.02 \text{ mW/cm}^2$ の強度で8時間照射したところ、雰囲気中のトリメチルアミン濃度は $0.1 \text{ ppm}$ 以下と

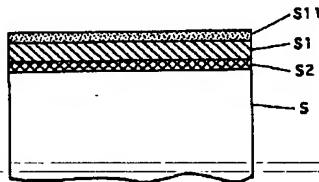
なった。

【0031】次に、形成された酸化チタン含有膜S1表面の一部に接着剤としてエポキシ樹脂を塗布し、該塗布面にスタッドを接着して設立させ、該エポキシ樹脂を硬化させた後、該スタッドを膜S1表面に対し垂直方向に引っ張ることで膜S1の密着力を測定した。膜S1の基体に対する密着力は $9.3 \times 10^7 \text{ N/m}^2$ 以上であった。

【0032】一方、実験例において、窒素イオン4aを照射せず、その他の条件は前記実験例と同様にして基体S上に形成された酸化チタン含有膜の密着力は $5 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ であった。次に、実験例により得られた酸化チタン含有膜S1表面に墨液を塗布した後、該塗布面を $10 \text{ cm/s}$ の速度の流水中で10秒間洗浄した。この膜S1について、墨液塗布前及び洗浄後の波長 $550 \text{ nm}$ の光の透過性を測定し比較することにより、膜S1に対する墨液の付着し易さを評価した。墨液塗布前の光透過率は75%であったが、墨液塗布し洗浄した後はこれが70%まで回復した。

【0033】一方、実験例において窒素イオン4aを照射せず、その他の条件は前記実験例と同様にして基体S上に形成された酸化チタン含有膜では、墨液塗布前の光透過率は70%であったが、墨液塗布し洗浄した後はこれが50%までしか回復しなかった。これらの実験から実験例により形成された酸化チタン含有膜S1は、蛍光灯の光を照射することにより殺菌及び脱臭の効果を現

【図1】



し、しかもチタンの真空蒸着のみにより形成された酸化チタン含有膜に比べ、基体への密着力が強く、汚れが付着し難いことが分かる。

【0034】

【発明の効果】以上説明したように本発明によると、基体への密着性が良好で、汚れが付着し難い、光触媒用酸化チタン含有膜で被覆された基体及びその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

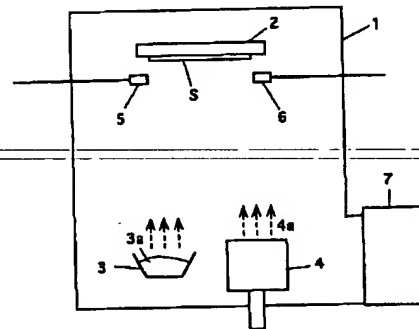
【図1】本発明の1実施例の一部の拡大断面図である。

【図2】図1に示す基体の製造に用いる成膜装置の1例の概略構成を示す図である。

【符号の説明】

- 1 真空容器
- 2 基体ホルダ
- 3 蒸発源
- 3a 蒸発物質（チタン含有物質）
- 4 イオン源
- 4a イオン
- 5 膜厚モニタ
- 6 イオン電流測定器
- 7 排気装置
- S 基体
- S1 チタン含有膜
- S11 酸化チタン含有層
- S2 混合層

【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 小嶋 洋之  
大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 工業技術院大阪工業技術研究所内

(72)発明者 緒方 潔  
京都市右京区梅津高畝町47番地 日新電機株式会社内

(72)発明者 今井 修  
京都市右京区梅津高畝町47番地 日新電機株式会社内